Condensation

des

Dichloracetals mit Benzol und Toluol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

W. P. Buttenberg,

aus Gerbstädt.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Mit der Einwirkung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Mesitylen, Benzol) auf Aldehyde der Fettreihe (Formaldehyd, Chloral) bei Gegenwart von wasserentziehenden Agentien beschäftigte sich zuerst A. von Baeyer[1] und fand dabei, dass sich 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Kohlenwasserstoff unter Austritt von einem Mol. H_2O vereinigen:

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ CHO \end{array} + 2\,C_6H_6 = \begin{array}{l} R \\ | \\ CH{<}\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} + H_2O.$$

Diese Thatsache wurde später noch bestätigt durch die Arbeiten von G. Goldschmiedt[2], O. Zeidler[3], J. Weiler[3], A. von Baeyer[3], O. Fischer[3], E. Hepp[4] und J. Grabowski[5].

Anstatt des schwieriger zugänglichen reinen Aldehyds wurde beim Formaldehyd[6] dessen Essigsäureverbindung, das essigsaure Methylen, benutzt, da dieses schon in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure in seine Componenten gespalten wird.

Auch durch Anwendung von Acetalen, wie Methylal, das Acetal des Formaldehyd und Dichloracetal, das

[1] Berl. Ber. V, 1097, VI, 220.
[2] Berl. Ber. VI, 985.
[3] Berl. Ber. VII, 1180.
[4] Berl. Ber. VII, 1409.
[5] Berl. Ber. VII, 1605.
[6] Berl. Ber. V, 1094.

Acetal des Dichloracetaldehyd wurden dieselben Condensationen ausgeführt. Es wird hierbei aus den Acetalen durch concentrirte Schwefelsäure entweder erst der freie Aldehyd abgespalten:

$$R.CH<\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + H_2SO_4 =$$

$$R.CHO + C_2H_5.OH + C_2H_5.HSO_4,$$

und die Reaction verläuft dann wie gewöhnlich, oder es vereinigt sich direct ein Mol. Acetal mit zwei Mol. des Kohlenwasserstoffes unter Austritt von zwei Mol. Alkohol:

$$\begin{matrix}R\\|\\CH\end{matrix}<\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_6 =$$

$$\begin{matrix}R\\|\\CH\end{matrix}<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Diese Condensationsfähigkeit besitzen aber nicht nur die Aldehyde der Fettreihe, sondern es gelang H. Griepentrog[1] auch den Sauerstoff des Benzaldehyd durch je zwei der einwerthigen Radicale Phenyl und Tolyl zu ersetzen, und O. Tschacher[2] führte die Condensation derselben Kohlenwasserstoffe mit dem m-Nitrobenzaldehyd aus.

Ausser den Kohlenwasserstoffen eignen sich auch sehr gut die Phenole und deren Aether zur Ausführung dieser Condensationen.

Auch hier führte A. von Baeyer[3] die ersten Versuche mit vielen Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Naphtol) aus, und später vorvollständigten E. Jäger[4], E. ter Meer[5], R. Fabinyi[6] und A. Steiner[7] diese Untersuchungen.

[1] Berl. Ber. 19, 1876.
[2] Berl. Ber. 19, 2463; Berl. Ber. 21, 188.
[3] Berl. Ber. V, 25, 280, 1094.
[4] Berl. Ber. 7, 1197.
[5] Berl. Ber. 7, 1201.
[6] Berl. Ber. 11, 283.
[7] Berl. Ber. 11, 287.

Hierbei vereinigte sich ebenfalls ein Mol. Aldehyd und zwei Mol. Phenol resp. dessen Aether, indem dabei das O-Atom der CHO-Gruppe mit je einem H-Atom des Benzolkernes austritt:

$$R.CHO + 2\,C_6H_5.OH = R.CH\begin{<}{l} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{} + H_2O.$$

Es verläuft aber die Condensation nicht bei allen Phenolen gleich in der angeführten Art und Weise, sondern es treten zuweilen acetalartige Zwischenproducte auf, die dadurch entstehen, dass das O-Atom des Aldehyds mit je einem H-Atom der Hydroxylgruppen als H_2O austritt:

$$R.CHO + 2\,C_6H_5.OH = RCH\begin{<}{l} O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \end{} + H_2O.$$

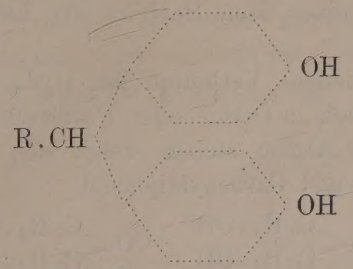
Ein solches intermediäres Product darzustellen gelang L. Claisen[1] beim β-Naphtol, es entstand unter geeigneten Bedingungen:

$$R.CH\begin{<}{l} O.C_{10}H_7 \\ O.C_{10}H_7. \end{}$$

Diese acetalartigen Körper sind aber nicht sehr beständig, sondern lagern sich schon beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure auf dem Wasserbade um:

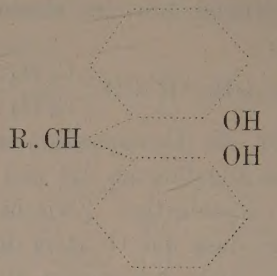
$$R.CH\begin{<}{l} C_{10}H_6.OH \\ C_{10}H_6.OH. \end{}$$

Eine fernere interessante Thatsache ist, dass bei manchen Condensationsproducten hierbei die Reaction noch weiter verläuft. Gewöhnlich tritt der Aldehydrest zu der Hydroxylgruppe in der Parastellung am Benzolkerne ein:

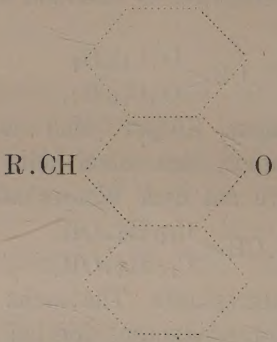


[1] Ann. d. Chem. 237, 261.

Bei einigen Phenolen dagegen werden die H-Atome der Phenole in der Orthostellung ersetzt:



Alle Condensationsproducte von letzterer Constitution sind aber nicht existenzfähig oder nur wenig beständig, sie geben leicht 1 Mol. H_2O ab, und es tritt eine ringförmige Schliessung der beiden Phenolreste ein:



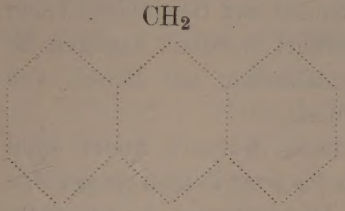
Dies ist beim β-Naphtol von L. Claisen[1] nachgewiesen worden, es entsteht dort erst eine acetalartige Verbindung, daraus das eigentliche Condensationsproduct, das sofort durch Abgabe eines Mol. H_2O in ein inneres Anhydrid übergeht.

Das verschiedene Verhalten der Hydroxylgruppen, je nachdem dieselben in Ortho- oder Parastellung zu dem sie verbindenden O-Atome stehen, zeigt sich recht deutlich beim Methylen- und Carbonyldiphenol

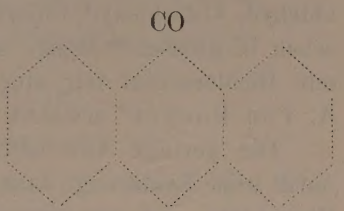
$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{matrix} \qquad CO < \begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH; \end{matrix}$$

[1] Ann. d. Chem. 237, 261.

denn diese geben in der Orthostellung leicht ringförmig geschlossene Anhydrokörper:



Methylendiphenyloxyd,



Carbonyldiphenyloxyd,

während dagegen die Paraverbindungen vollständig beständig sind.

Zur Ausführung dieser Condensationen werden verschiedene wasserentziehende Agentien benutzt, am geeignetsten ist die concentrirte Schwefelsäure, zuweilen kann man diese jedoch wegen der Bildung von Sulfosäuren und harzartigen Nebenproducten nicht unverdünnt anwenden, muss sie dann mit Eisessig versetzen.

Bei Körpern, die sich nicht durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, wie Benzaldehyd mit Benzol, lässt man Chlorzink bei hoher Temperatur unter Druck einwirken. Durch Eintritt einer Nitrogruppe erhält Benzaldehyd die Fähigkeit, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen schon durch concentrirte Schwefelsäure condensiren zu lassen.

Während im Allgemeinen die aromatischen Kohlenwasserstoffe schwieriger Condensationen eingehen, tritt die Reaction bei Phenolen oft schon beim Behandeln einer Lösung in Eisessig mit concentrirter Salzsäure in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen ein.

Dichloracetal und Benzol.

Condensationen mit dem leichter zugänglichen Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Bromal und Benzaldehyd sind schon in grösserer Menge ausgeführt worden, dagegen ist mit Dichloracetal nur eine Condensation mit Benzol von A. von Baeyer[1] erwähnt worden.

Die geringe Anwendung dieses Körpers findet wohl darin seine Erklärung, dass man bis jetzt keinen geeigneten Weg hatte, auf dem man das Dichloracetal in grösserer Menge erhalten konnte.

In neuerer Zeit ist es nun dem Herrn Dr. P. Fritsch-Rostock gelungen, diesen Körper nach einer bequemen, bis jetzt noch nicht veröffentlichten Methode darzustellen.

Auf Veranlassung des erwähnten Herrn, durch dessen Güte ich in Besitz eines grossen Quantums Dichloracetal gelangt war, führte ich die Condensation dieses Körpers mit Benzol und Toluol aus.

Es war dabei der Hauptzweck des ersten Theiles dieser Arbeit, einen geeigneten Weg zu finden, um, vom Diphenyldichloräthan, dem Condensationsproduct des Dichloracetals mit Benzol, ausgehend, zu dem schon auf anderem Wege dargestellten Diphenylacetaldehyd zu gelangen, um dann wieder zu versuchen, mit letzterem Körper Condensationen vorzunehmen.

H. Limprecht und H. Schwanert[2] haben beim Kochen des Toluylenalkohols mit verdünnter Schwefelsäure durch Wasserabspaltung zwei isomere Körper von der Formel $C_{14}H_{12}O$ dargestellt, von denen der eine fest und der andere flüssig war.

Th. Zinke und A. Breuer[3] erhielten später aus Hydro- und Isohydrobenzoïn dieselben Verbindungen und fanden, dass dem festen Körper die Formel:

---

[1] Berl. Ber. 6, 223.
[2] Ann. d. Chem. 160, 186.
[3] Ann. d. Chem. 198, 182.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \\ C_6H_5.CH \end{matrix} \Big\rangle O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5.CH-O-CH.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5.CH-O-CH.C_6H_5 \end{matrix}$$

zukommt, während der flüssige Diphenylacetaldehyd

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH-CHO$$

war.

Die Darstellung des Aldehyds bewerkstelligten beide Forscher in der Weise, dass sie Benzoïn:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix}$$

durch Reduction mit Natriumamalgam in das Hydrobenzoïn (Diphenylglycol):

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CH.OH \end{matrix}$$

überführten, woraus dann durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf hohe Temperatur durch Abspaltungen von einem Mol. H_2O und Umlagerung Diphenylacetaldehyd entstand.

Der auf diese Weise dargestellte Aldehyd wurde von W. Weise[1] zur Synthese der β-Diphenylmilchsäure benutzt.

Das Diphenyldichloräthan enthält ebenso wie Benzalchlorid die Gruppe $-CH.Cl_2$. Ersetzt man in Benzalchlorid beide Chloratome durch ein Atom Sauerstoff, so gelangt man zum Benzaldehyd, führt man dies dagegen beim Diphenyldichloräthan aus, so erhält man den Diphenylacetaldehyd.

Da nun die Ueberführung des Benzalchlorids in den entsprechenden Aldehyd sich auf verschiedene Weise leicht bewerkstelligen lässt, so lag der Gedanke nahe, durch Anwendung einer dieser Methoden aus dem Diphenyldichloräthan direct den Diphenylacetaldehyd darzustellen.

---

[1] Ann. d. Chem. 248, 34.

Im Laufe der Arbeit hat sich dies jedoch für unausführbar erwiesen, da die Reaction immer in einem andern Sinne verlief. Zur Ausführung meines Vorhabens musste ich daher einen andern Weg einschlagen.

Es war G. W. Jutz[1] gelungen, aus dem Chlorstyrol $C_6H_5.CH=CHCl$ den Phenylacetaldehyd darzustellen. Schon beim Ueberhitzen des Chlorstyrols mit Wasser war eine theilweise Ueberführung desselben in Phenylacetaldehyd eingetreten.

Bessere Resultate wurden erzielt beim Erhitzen von Chlorstyrol mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohre.

Der Vorgang verlief hierbei in der Weise, dass sich unter Abscheidung von Chlornatrium der beständige Phenylvinyläther bildete:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH \\ \| \\ CHCl \end{array} + NaO.C_2H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH \\ \| \\ CH.O.C_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Durch Ueberhitzen mit Wasser ging der so erhaltene Phenylvinyläther unter Abspaltung von Alkohol in Phenylacetaldehyd über, indem wahrscheinlich erst der nicht existenzfähige Phenylvinylalkohol entstand und hieraus durch Umlagerung Phenylacetaldehyd:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH \\ \| \\ CH.O.C_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH \\ \| \\ CH.OH \end{array} + C_2H_5OH.$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH \\ \| \\ CH.OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_2 \\ | \\ CHO. \end{array}$$

[1] Inaug.-Diss. Zürich 1882.

Ich versuchte nun in meiner Arbeit, auf analoge Weise den Diphenylacetaldehyd zu erhalten.

Durch Abspaltung von einem Mol. HCl aus Diphenyldichloräthan stellte ich einen dem Chlorstyrol entsprechenden, um eine Phenylgruppe reicheren Körper, das Diphenylmonochloräthylen, dar und hieraus durch Austausch des Chloratoms gegen Oxäthyl den Diphenylvinyläther; letzterer gab dann durch Austritt eines Mol. Alkohol und Umlagerung den erwünschten Aldehyd.

Diphenyldichloräthan.

$$CH\,Cl_2$$
$$CH{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Das Diphenyldichloräthan ist schon von A. von Baeyer[1] durch Condensation des Dichloracetals mit Benzol dargestellt worden:

$$CH\,Cl_2$$
$$CH{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_6 = \begin{matrix}CHCl_2\\|\\CH{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Nähere Angaben jedoch über die Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers sind nicht veröffentlicht.

Im geräumigen Kolben liess ich zu einem Gemische von 500,0 Dichloracetal und 420,0 Benzol tropfenweise 1500 cbcm concentrirte Schwefelsäure unter fortwährendem Umschwenken und Abkühlen einfliessen. Eine Reaction trat bald ein, die Masse nahm eine schmutzigbraune Färbung an, erwärmte sich und wurde dickflüssig. Nach dem Zusatze der Schwefelsäure goss ich den Kolbeninhalt nach und nach in die fünf- bis sechsfache Menge Eiswasser. Das dadurch als körnige Masse ausgeschiedene Condensationsproduct trennte ich durch Absaugen von der Schwefel-

[1] Berl. Ber. VI, 223.

säure und entfernte letztere vollständig durch Waschen mit kaltem Wasser. Schliesslich vermischte ich den ganzen Rückstand zur Entfernung von harzartigen Nebenproducten mit wenig verdünntem Alkohol, liess dies einige Zeit stehen und saugte dann die Flüssigkeit ab. Es resultirte auf diese Weise ein schmutzigweisses Pulver, das ich in heissem Alkohol auflöste und daraus durch langsames Erkaltenlassen auskrystallisiren liess. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel erhielt ich das Diphenyldichloräthan in farblosen, lang zugespitzten Prismen vom Schmp. 80°.

Aus der Mutterlauge gewann ich durch Eindampfen und allmähliches Abkühlen derselben noch weitere Producte, die ich nicht durch Umkrystallisiren reinigte, sondern direct zur Darstellung von Diphenylmonochloräthylen benutzte.

Zur Analyse wandte ich ein rein weisses Diphenyldichloräthan an, das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator einige Tage über concentrirter Schwefelsäure getrocknet war.

I. 0,3856 Substanz gaben
0,442 Ag Cl = 28,35% Cl.

II. 0,3346 Substanz gaben
0,3805 Ag Cl = 28,13% Cl.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
28,35%	28,13%	28,28%

Das Diphenyldichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Aceton und Eisessig und zeigt sich sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure; in der Kälte war absolut keine Veränderung zu bemerken, ebenso wenig beim mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbade. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 295°—305°, zersetzt sich aber sofort unter Ausstossen von H Cl-Dämpfen und theilweisem Uebergang in Diphenylmonochloräthylen.

Dinitrodiphenyldichloräthan.

$$CH\,Cl_2$$
$$CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NO_2\end{matrix}$$

Mit der Einwirkung von Salpetersäure auf Condensationsproducte des Chlorals mit aromatischen Kohlenwasserstoffen haben sich O. Wallach[1] und dessen Schüler beschäftigt; sie haben dabei gefunden, dass durch vorsichtiges Nitriren in jedem aromatischen Kohlenwasserstoffreste ein H durch eine Nitrogruppe ersetzt wird. Bei heftigem Verlaufe der Reaction soll dagegen das Cl-haltige Kohlenstoffatom abgespalten werden und ein Nitroketon entstehen.

In 120° rauchende Salpetersäure trug ich nach und nach unter Abkühlen mit Kältemischung 10,0 gepulvertes Diphenyldichloräthan ein.

Die Salpetersäure liess ich 24 Stunden einwirken und zwar immer bei einer Temperatur unter 0°. Nach dieser Zeit goss ich die Flüssigkeit, in der sich inzwischen einige Flocken gebildet hatten, in Eiswasser, trennte den ausgeschiedenen Niederschlag von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Absaugen und wusch mehrmals mit Wasser nach.

Zur Entfernung von harzartigen Nebenproducten kochte ich die Masse mit nicht zu viel Alkohol aus und krystallisirte den Rückstand mehrmals aus siedendem Eisessig um.

Auf diese Weise erhielt ich schwachgelbliche Krystalle vom Schmp.: 177°—178° und der oben angegebenen Zusammensetzung.

I. 0,3186 Substanz gaben 23,2 cbcm N bei einem Barometerstande von 739 mm bei 14° = 8,32% N.

II. 0,3402 Substanz gaben 24 cbcm bei einem Barometerstande von 749 mm und 14° = 8,17% N.

III. 0,669 Substanz gaben 0,5682 Ag Cl = 21,01% Cl.

---

[1] Patentschrift. F. 5111 Cl. 22.

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	
N	8,32 %	8,17 %	—	8,21 %
Cl	—	—	21,01 %	20,82 %

Verhalten des Diphenyldichloräthan beim Ueberhitzen mit Wasser.

Da nach H. Limpricht[1] das Benzalchlorid schon beim Ueberhitzen mit Wasser in Benzaldehyd übergeht, erwärmte ich 5,0 Diphenyldichloräthan mit 50,0 Wasser im geschlossenen Rohre 6—7 Stunden auf 160°—180°, in der Hoffnung, dass hierbei eine Reaction nach folgender Gleichung eintreten würde:

$$CH\,Cl_2 \qquad\qquad CH\,O$$
$$CH{<}{}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O = \quad | \quad {}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 2\,HCl.$$
$$\qquad\qquad CH{<}$$

Nach dem Erkalten war in der Röhre kein Druck. Der wässerige Antheil des Inhalts zeigte eine sehr deutliche Chlorreaction, dagegen konnte ich durch die empfindliche Reaction mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Spur Aldehyd nachweisen. Die festen Massen bestanden aus fast unverändertem Diphenyldichloräthan, nur war der Schmelzpunkt etwas erniedrigt. Der Chlorgehalt des Wassers erklärte sich dadurch, dass ein theilweiser Uebergang des Diphenyldichloräthan in Diphenylmonochloräthylen unter Abspaltung von Salzsäure eingetreten war.

Ein anderer Versuch, durch Zusatz von 20 % verdünnter Schwefelsäure die Reaction herbeizuführen, verlief ebenso.

Diphenyldichloräthan mit entwässerter Oxalsäure.

Die Chloride der aromatischen Aldehyde zeigen nach R. Anschütz[2] ein gleiches Verhalten gegen entwässerte

[1] Ann. 139, 319.

[2] Ann. d. Chem. 226, 13.

Oxalsäure, wie die Chloride der zweibasischen Säuren; die beiden Chloratome werden durch ein Sauerstoffatom ersetzt, und die Oxalsäure zerfällt dabei in CO und CO_2, so z. B.:

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ C_6\,H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CO\,OH \\ CO\,OH \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ C_6\,H_5 \end{array} + 2\,H\,Cl + CO_2 + CO.$$

Unter Aldehydchlorid versteht R. Anschütz einen Abkömmling eines Aldehyds, bei dem der O der Aldehydgruppe durch 2 Cl ersetzt ist. Als ein solches Derivat des Diphenylacetaldehyds konnte ich das Diphenyldichloräthan ansehen, ich versuchte daher auf diesem Wege zum erwünschten Aldehyd zu kommen.

In einem gutgetrockneten Kolben erhitzte ich ein Gemisch von 5,0 trockenem Diphenyldichloräthan mit 3,0 entwässerter Oxalsäure auf dem Oelbade und leitete die dabei sich bildenden gasförmigen Producte durch ein zweimal gebogenes Steigrohr in Barytwasser, um etwa entweichende CO_2 und HCl nachweisen zu können.

Bis 115° konnte ich keine besondere Reaction bemerken, darüber hinaus setzten sich feine federartige Krystallmassen an den kälteren Theilen des Kolbens an, nahmen später eine nadelförmige Gestalt an und schmolzen, als der Kolben heisser wurde.

Eine deutliche Gasentwicklung trat erst bei 175° ein, zu gleicher Zeit auch eine starke Abscheidung von $BaCO_3$ im Barytwasser; bei 200° setzten sich im Halse des Kolbens Wassertropfen an, entstanden durch die Zersetzung der Oxalsäure. Ueber 200° hinaus steigerte ich die Temperatur nicht; im Ganzen dauerte das Erhitzen 3 bis 4 Stunden.

Die Wandungen des Kolbens waren beim Erkalten mit Krystallkrusten besetzt, die aus sublimirter Oxalsäure, vermengt mit unzersetztem Diphenyldichloräthan, bestanden.

Im Barytwasser konnte ich keine Spur von Salzsäure nachweisen, ebenso wenig im Kolbenrückstande Aldehyd.

Aus dem Verhalten des Diphenyldichloräthan gegen Wasser und auch Oxalsäure ist deutlich zu ersehen, dass die beiden Cl-Atome nicht wie beim Benzalchlorid durch O direct ersetzt werden können; ich musste daher, um zu dem Diphenylacetaldehyd zu gelangen, den in der Einleitung angedeuteten Weg einschlagen.

Diphenylmonochloräthylen.

$$\begin{matrix} CH\,Cl \\ \| \\ CH \end{matrix} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5. \end{matrix}$$

Es war immer leicht gelungen, aus Condensationsproducten der halogenhaltigen Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen einen um 1 Mol. Halogenwasserstoff ärmeren Körper der Aethylenreihe durch geeignetes Behandeln mit alkoholischer Aetzkalilösung darzustellen.

Auf diese Weise stellte A. von Baeyer[1] aus Diphenyltrichloräthan das Diphenyldichloräthylen und E. Hepp[2] aus Diphenylmonochloräthan das Diphenyläthylen dar.

Zu diesem Zweck erhitzte ich 150,0 Diphenyldichloräthan mit einer Lösung von 80,0 Aetzcali in 500,0 Alkohol ungefähr 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler.

Die Abspaltung des Halogenwasserstoffes vollzog sich nach folgender Formel:

$$\begin{matrix} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH \end{matrix} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH\,Cl \\ \| \\ C \end{matrix} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + KCl + H_2O.$$

Nach dieser Zeit destillirte ich den Alkohol möglichst ab und schüttelte den noch warmen Rückstand im Scheidetrichter zur Entfernung des gebildeten Chlorcalium und überschüssigen Aetzkali mit lauwarmem Wasser durch. Es setzte sich dabei das Diphenylmonochloräthylen als ein braunes Oel ab, das ich abfliessen und erstarren liess.

[1] Berl. Ber. VI. 223.
[2] „ „ VII. 1409.

Das Rohproduct reinigte ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Hierbei muss man die Lösung immer ganz langsam erkalten lassen, es scheidet sich dann das Diphenylmonochloräthylen in langen Nadeln aus. Lässt man dagegen die Lösung zu schnell erkalten, so erhält man ein braunes Oel, das später fest wird.

Auf die Weise erhielt ich rein weisse Krystalle vom Schmp. 42°, leicht löslich und gut krystallisirend aus Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aceton.

Bei meinen ersten Darstellungen stellte ich mir immer ein reines Product durch wiederholtes Umkrystallisiren dar; später fand ich eine bequemere Reinigungsmethode.

Das Diphenylmonochloräthylen lässt sich nämlich sehr leicht von den anhaftenden harzartigen Nebenproducten durch Destillation trennen; es siedet bei 298° und geht bei dieser Temperatur vollständig unzersetzt als farbloses Oel über, erstarrt beim Abkühlen zu einer harten krystallinischen Masse, die beim Zerreiben ein schneeweisses Pulver giebt. Im luftverdünnten Raume siedet das Diphenylmonochloräthylen bei einem Drucke von 39 mm schon bei 189°.

Zu den nachstehenden Analysen benutzte ich ein reinweisses Präparat, das ich durch Destillation im luftverdünnten Raume und Trocknen über Schwefelsäure erhalten hatte.

I. 0,4146 Substanz gaben 0,2776 Ag Cl = 16,56% Cl.
II. 0,4582 Substanz gaben 0,3031 Ag Cl = 16,37% Cl.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	16,56%	16,37%	16,55%

G. W. Jutz[1] war es gelungen, das Chlorstyrol durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur theilweise in Phenylacetaldehyd überzuführen. Ich versuchte daher, mit dem um eine Phenylgruppe reicheren Diphenylmono-

[1] Inaug.-Diss. Zürich 1882.

chloräthylen durch Ueberhitzen mit Wasser auf 200° eine solche Umsetzung hervorzurufen. Im Reactionsproducte konnte ich jedoch nur eine geringe Abspaltung von Chlor und wenig Aldehyd nachweisen. Mit nicht mehr Erfolg verlief die Einwirkung, als ich das Aethylenproduct mit Eisessig und verdünnter 20% Schwefelsäure 4—5 Stunden auf 140°—150° erwärmte.

Nitrirung des Diphenylmonochloräthylen.

Durch Abspaltung von 1 Mol. HCl aus den Condensationsproducten des Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen Verbindungen mit dem Reste: $CCl_2 = C<$, die nach O. Wallach[1] beim vorsichtigen Nitriren einfache Nitroproducte geben, dagegen beim lebhaften Einwirken der Salpetersäure viel leichter, als wie dies bei den Condensationsproducten mit dem Reste: $CCl_3 - CH<$ der Fall ist, in nitrirte Basen übergehen.

Die rauchende Salpetersäure liess ich unter denselben Bedingungen, wie schon beim Dinitrodiphenyldichloräthan angegeben ist, auf Diphenylmonochloräthylen einwirken.

Nach 24 Stunden goss ich den Kolbeninhalt in Eiswasser und erhielt einen körnigen Niederschlag, der schon in der Hand erweichte, beim Abkühlen wieder erstarrte und sich pulverisiren liess; es war mir aber unmöglich, aus diesem harzartigen Nitroproducte durch irgend welches Lösungsmittel Krystalle zu erhalten.

Da ich in der schon bei so niederer Temperatur erweichenden Masse Benzophenon vermuthete, so erwärmte ich eine Probe, in Alkohol gelöst, mit Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade; es schied sich bald ein rothes Pulver aus, das aber nicht den Schmelzpunkt des Benzophenonhydrazon, 137°, zeigte, sondern erst bedeutend höher schmolz. Ich musste es daher mit einer anderen Phenylhydrazinverbindung zu thun haben.

[1] Patentschrift F. 5111. Cl 22.

Ich führte nun bei einer grösseren Menge des Nitroproductes diese Behandlung mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung aus. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirte braunrothe Pulver wusch ich mehrmals mit kaltem Alkohol aus. Die so erhaltene Substanz war sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig, woraus ich die Masse auch umkrystallisirte. Dadurch erhielt ich ein braunrothes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 234°.

I. 0,2368 Substanz gaben 30,2 cbcm N bei 11° und 770 mm Druck = 15,41% N.

II. 0,2148 Substanz gaben 27,2 cbcm bei 11° und 767 mm Druck = 15,24% N.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	für Dinitrobenzophenonhydrazon:
N 15,41%.	15,24%.	15,47%.

Demnach war beim Nitriren des Diphenylmonochloräthylen kein einfaches Nitroproduct entstanden, sondern es ist die Gruppe $CH\,Cl$ abgespalten worden und aus dem übrigbleibenden Reste hat sich Dinitrobenzophenon gebildet, das ich dann als Hydrazon von den beigemengten Nebenproducten trennen konnte.

Destillation des Diphenylmonochloräthylen über Kalk.

Da das Chloratom im Diphenylmonochloräthylen sich beständig zeigte beim Einwirken von alkoholischem Kali und, wie später ausgeführt ist, nur angegriffen wurde beim Einwirken von Natriumäthylat bei hoher Temperatur, war es von Interesse, zu sehen, wie sich dieses Aethylenderivat bei der Destillation über erhitztem Aetzkalk verhalten würde.

Im einseitig zugeschmolzenen 60—70 cm langen Verbrennungsrohre erhitzte ich Diphenylmonochloräthylen in der Weise, dass die entwickelten Dämpfe über eine Schicht

von heissem Aetzkalk streichen mussten, bevor sich dieselben in einem vorgelegten, gut gekühlten Kolben condensiren konnten.

Das Destillat bestand aus einer nach Benzol riechenden braunen Flüssigkeit, die bald theilweise krystallinisch erstarrte.

In den flüssigen Antheilen des Destillates konnte ich keine Spur von etwa gebildetem Aldehyd durch ammoniakalische Silbernitratlösung nachweisen.

Die krystallinischen Massen befreite ich von der anhaftenden öligen Flüssigkeit durch Auspressen zwischen Fliesspapier und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wodurch ich seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 150° erhielt, die schwer in kaltem Alkohol, leichter dagegen in Aether und Benzol löslich waren.

0,0928 Substanz gaben 0,3181 CO_2 und 0,0564 H_2O = 93,48 % CO_2 und 6,75 % H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}$:
C 93,48 %	93,33 %
H 6,75 %.	6,66 %.

Die gefundene Zusammensetzung, der Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Lösungsmittel zeigte, dass der entstandene Körper nichts anderes wie Stilben sein konnte, besonders wurde dies noch bestätigt durch die Einwirkung von Brom; denn, sobald ich eine ätherische Lösung des Körpers in der Kälte mit Brom versetzte, wurde letzteres sofort absorbirt, und es trat bald eine krystallinische Abscheidung von bei 237° schmelzendem Dibromstilben ein.

Wie nun das Stilben sich hierbei gebildet haben mag, lässt sich durch eine einfache Gleichung wohl kaum ausdrücken, denn aus einem Moleküle Diphenylmonochloräthylen kann es nicht entstanden sein, sondern es muss eine tiefergreifende Umsetzung stattgefunden haben, zu deren Feststellung eine genauere Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Nebenproducte nothwendig wäre.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylmonochloräthylen. Diphenylvinyläther. Tolan.

Durch Behandeln von α-Chlorpropylen[1] mit alkoholischem Aetzkali wird ein Molekül H Cl abgespalten und es entsteht Allylen:

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & CH_3 \\ CH & = C & + H\,Cl. \\ CH\,Cl & & CH \end{array}$$

G. W. Jutz[2] hoffte auf diese Art und Weise aus dem Chlorstyrol, welches ja eine analoge Zusammensetzung, wie das α-Chlorpropylen zeigt, und sich nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle von CH_3 eine C_6H_5-Gruppe steht, Phenylacetylen zu erhalten.

Jedoch verlief die Einwirkung nicht in diesem Sinne, sondern er erhielt Phenylvinyläther; und zwar vollzog sich die Reaction besonders, wenn er statt des alkoholischen Kali eine Lösung von Natriumäthylat benutzte:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ CH & + Na.O.C_2H_5 = CH & + Na.Cl. \\ CH\,Cl & & CH.O.C_2H_5. \end{array}$$

Bei den nun folgenden Versuchen konnte ich constatiren, dass beim Diphenylmonochloräthylen die Einwirkung des Natriumäthylats ähnlich verlief, ich erhielt aber nicht nur einen Vinyläther, sondern nebenbei auch einen sehr gut krystallisirenden Kohlenwasserstoff.

Das Natriumäthylat benutzte ich immer in alkoholischer Lösung; ich stellte mir durch Eintragen von metallischem Natrium in absoluten Alkohol eine Lösung dar, die in 20 cbcm 1,0 Natrium enthielt. Im geschlossenen Rohre

[1] Réboul. Ann. de chim. et de phys. (5) XIV. p. 463.

[2] Inaug.-Diss. Zürich 1882.

erhitzte ich 25,0 durch Destillation gereinigtes Diphenylmonochloräthylen mit 60 cbcm Natriumäthylatlösung 8 Stunden auf 180°—200°.

Beim Oeffnen der gut abgekühlten Bombe konnte ich keinen Druck bemerken, dagegen hatte sich eine grosse Menge Kochsalz abgeschieden. Den mit Wasser in eine Schaale gespülten Röhreninhalt erhitzte ich auf dem Dampfbade so lange, bis sämmtlicher Alkohol vertrieben war und das ausgeschiedene Chlornatrium sich gelöst hatte. Schon beim Oeffnen der Bombe bemerkte ich einen eigenthümlichen, meerrettigartigen Geruch, der besonders deutlich beim Vertreiben des Alkohols auftrat; es musste dies von einer Substanz herrühren, die sich schon unter 100° verflüchtigte, denn, sobald der Alkohol verdampft war, konnte ich nicht mehr den charakteristischen Geruch wahrnehmen.

In der rückständigen Kochsalzlösung schied sich ein fast farbloses Oel ab, das ich durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des letzteren trennte. Zur Reinigung der erhaltenen Flüssigkeit unterwarf ich dieselbe der Destillation im luftverdünnten Raume; um dabei aber ein heftiges Stossen zu vermeiden, entfernte ich zuvor die Spuren von noch anhaftendem Aether, Alkohol und Wasser durch Erhitzen bei gewöhnlichem Drucke:

I. Destillat: ziemlich heftig übergegangen bei 178° bis 181° bei 18 mm Druck.

II. Destillat: vollständig ruhig übergegangen bei 178°—182° bei 18 mm Druck.

Das so erhaltene Product bildete ein vollständig farbloses, lichtbrechendes Oel, das einen angenehmen aromatischen, nicht etwa den erwähnten meerrettigartigen Geruch besass.

Zur Analyse benutzte ich das einige Zeit bei 100° getrocknete zweite Destillat.

I. 0,2464 Substanz gaben 0,1544 H_2O und 0,7728 CO_2 = 6,96 % H_2O und 85,53 % C.

II. 0,2614 Substanz gaben 0,1634 H_2O und 0,8231 CO_2 = 6,94% H_2O und 85,87% C.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet:
C	85,53%	85,87%	85,71%
H	6,96%.	6,94%.	7,14%.

Die Reaction hatte sich also im Sinne folgender Gleichung vollzogen:

$$\begin{array}{l} CH\,Cl \\ C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} \end{array} + Na\,.\,OC_2H_5 = \begin{array}{l} CH\,.\,O\,.\,C_2H_5 \\ \overset{\|}{C}{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} \end{array} + Na\,Cl.$$

In der ersten nicht so ruhig übergegangenen Fraction schieden sich schon nach einem Tage weisse krystallinische Flocken aus und nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte sogar schön ausgebildete, lange farblose Nadeln, während der zweite Theil des Destillates vollständig klar blieb.

Die abfiltrirten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 60° und liessen sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren.

I. 0,2909 Substanz gaben 0,1486 H_2O und 1,0054 CO_2 = 5,67% H und 94,27% C.

II. 0,2214 Substanz gaben 0,1153 H_2O und 0,7662 CO_2 = 5,78% H und 94,38% C.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet: für $C_{14}H_{10}$
C	94,27%	94,38%	94,38%
H	5,67%.	5,78%.	5,61%.

Die gefundene procentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt waren dieselben, wie beim Tolan; um mich aber zu vergewissern, dass ich wirklich diesen Kohlenwasserstoff vor mir hatte, stellte ich das schon von H. Limprecht und H. Schwanert[1] beschriebene Dibromid dar.

[1] Ann. 145, 348.

Zu diesem Zwecke löste ich etwa 0,5 des Kohlenwasserstoffes in Aether auf und setzte unter Abkühlen etwas Brom hinzu, worauf sich sehr bald kleine Krystallblättchen abschieden, die ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Alkohol aus heissem Alkohol umkrystallisirte.

Die ausgeschiedenen Krystalle besassen den Schmelzpunkt 205°—206°.

0,1658 Substanz lieferten 0,1840 Ag Br = 47,22% Br.

Gefunden:	Berechnet für Tolandibromid:
Br 47,22%.	47,34%.

Für die Erklärung der Entstehung des Tolans aus Diphenylmonochloräthylen sind zwei Möglichkeiten vorhanden.

Wie weiter vorn schon angeführt ist, findet bei der Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf α-Chlorpropylen eine HCl-Abspaltung statt, und unter Eintritt einer dreifachen Bindung die Bildung von Allylen.

Das Tolan kann sich nun auf analoge Weise direct aus dem Diphenylmonochloräthylen durch Austritt von HCl gebildet haben, nur muss hier noch eine Umlagerung stattfinden:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C<\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array} + Na.O.C_2H_5 =$$

$$\begin{array}{l} C.C_6H_5 \\ \| \\ C.C_6H_5 \end{array} + NaCl + C_2H_5.OH.$$

Eine ähnliche Bildungsweise eines Kohlenwasserstoffes der Dibenzylgruppe ist schon von E. Hepp[1] bei dessen Untersuchungen über die Condensation des Monochloraldehyd mit Benzol beobachtet worden. Derselbe hoffte, durch trockne Destillation des Diphenylmonochloräthan durch eintretende HCl-Abspaltung zum asymmetrischen Diphenyläthylen:

[1] Berl. Ber. VI, 1439.

$$CH_2$$

$$CH{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

zu gelangen. Die erwünschte Abspaltung trat auch ein, aber in dem dadurch entstandenen Körper blieben die beiden Phenylgruppen nicht an demselben C-Atom gebunden, sondern durch molekulare Umlagerung entstand das symmetrische Diphenyläthan, das Stilben:

$$CH.C_6H_5$$

$$CH.C_6H_5.$$

Das Tolan braucht aber nicht direct aus dem Diphenylmonochloräthylen entstanden zu sein, sondern es kann sich auch aus dem Diphenylvinyläther durch Austritt von Alkohol und darauf folgende Umlagerung gebildet haben:

$$\begin{matrix}CH.O.C_2H_5\\C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} = \begin{matrix}C.C_6H_5\\\\C.C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Da nun die Abscheidung des Tolan erst nach dem Rectificiren des Diphenylvinyläther eingetreten war, so konnte die Möglichkeit vorhanden sein, dass die Bildung des Kohlenwasserstoffes erst bei der Destillation stattgefunden hatte. Dies war aber nicht der Fall; denn bei späteren Darstellungen liess ich den mit Wasser ausgespülten Bombeninhalt nach dem Verjagen des Alkohols einige Zeit stehen, und es fand bald eine Abscheidung von schön ausgebildeten Tolankrystallen statt.

Beim Rectificiren des Diphenylvinyläthers bemerkte ich, dass das Tolan, falls ich es nicht schon vorher hatte auskrystallisiren lassen, stets in den ersten Antheilen des Destillates enthalten war. Diese Thatsache benutzte ich daher zur Trennung des Tolans vom Vinyläther; ich unterwarf das Rohproduct der fractionirten Destillation, es war dann in der ersten Hälfte des Destillates sämmtlicher

Kohlenwasserstoff enthalten, und derselbe krystallisirte in der Kälte immer vollständig aus dieser concentrirten Lösung aus.

Die Ausbeute betrug circa 9% des angewandten Diphenylmonochloräthylens.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diphenylvinyläther.

Beim Schütteln einer kleinen Menge von Diphenylvinyläther mit concentrirter Schwefelsäure hatte ich eine eigenthümliche Farbenreaction beobachtet; das Gemisch nahm sofort eine dunkle Färbung an und war in dünner Schicht bei durchfallendem Lichte grün; beim Eingiessen in viel kaltes Wasser schied sich eine gelbliche, schmierige Masse ab. Ich führte dies nun mit einer grösseren Menge Diphenylvinyläther aus, indem ich letzteren mit gleich viel Alkohol verdünnte und hierzu unter kräftigem Umschütteln das doppelte Volumen concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen zusetzte, wobei dann die schon erwähnte Farbenreaction auftrat. — Beim Eingiessen in viel kaltes Wasser sammelte sich auf der Oberfläche eine ölige Masse an, die nach einiger Zeit nahezu fest wurde, und, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbliche Krusten vom Schmelzpunkte 152° abschied.

Ausser in siedendem Eisessig war der Körper in heissem Alkohol, leichter in Ligroin und Benzol löslich. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin erhielt ich schliesslich durchsichtige, schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 157°—158°.

Die zerriebenen und bei 100° getrockneten Krystalle benutzte ich zur Verbrennung.

0,1556 Substanz gaben 0,537 CO_2 und 0,0802 H_2O = 94,12% C und 5,73% H.

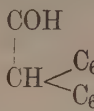
	Gefunden:	Quotienten:	Atomistisches Verhältniss:
C	84,12%	7,84.	13,7
H	5,73%.	5,73	10.

Wie aus dieser Analyse zu ersehen ist, war der Körper ein Kohlenwasserstoff, dem seiner procentischen Zusammensetzung nach wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{10}$ oder ein Mehrfaches hiervon zukommt.

Zur näheren Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes fehlte es mir leider an Material, denn die Ausbeute war eine ganz geringe.

In der Kälte mit Brom versetzt, konnte ich absolut keine Absorption des letzteren beobachten, wie dies so leicht beim Tolan und Stilben eintritt; beim Verdunsten der Lösung erhielt ich den Körper vollständig unverändert vom gleichen Schmelzpunkte wieder zurück.

Diphenylacetaldehyd.



Nachdem es mir nicht gelungen war, das Diphenyldichloräthan direct in Diphenylacetaldehyd überzuführen, versuchte ich nun, aus dem Diphenylvinyläther den erwünschten Körper zu erhalten.

Analoge Ueberführungen sind in der Litteratur schon öfters erwähnt worden, so stellte J. Wislicenius[1] aus dem Vinyläther $CH = CH_2 . O . C_2H_5$ mit verdünnter Schwefelsäure Acetaldehyd und Alkohol, und G. W. Jutz[2] aus Phenylvinyläther Phenylacetaldehyd dar.

Um eine gleiche Umsetzung hervorzurufen, erhitzte ich 10,0 Diphenylvinyläther mit 20,0 Eisessig und ebensoviel verdünnter 20% Schwefelsäure 6 Stunden in geschlossenem Rohre auf 120°—140°. Den Inhalt der Bombe schüttelte ich nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether, entsäuerte die ätherische Lösung vermittelst Pottasche und verjagte im Filtrate den Aether. Den Rückstand reinigte

[1] Ann. 192, 118.

[2] Inaug.-Diss. Zürich 1882.

ich durch Destillation im luftverdünnten Raume, nachdem ich erst die anhaftenden kleinen Mengen Aether, Alkohol und Wasser durch Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke entfernt hatte.

Es ging fast die ganze Flüssigkeit bei 168°—172° unter 28 mm Druck über.

Das Destillat bildete ein schwach gelbliches Oel, das, in alkoholischer Lösung zu einer mit gleichen Theilen Alkohol versetzten ammoniakalischen Silbernitratlösung zugesetzt, sofort eine starke Abscheidung von metallischem Silber hervorrief.

Daneben führte ich dieselbe Reaction unter gleichen Bedingungen mit Diphenylvinyläther aus, aber von einer Reduction des Silbers konnte ich selbst nach längerer Zeit nichts bemerken. Beim Zusatz eines anderen Theiles des Destillates zu einer mit schwefliger Säure gebleichten alkoholischen Fuchsinlösung trat bald eine deutliche violette Färbung ein.

Auch erhielt ich mit frisch bereiteter Natriumbisulfitlösung die für Aldehyde so charakteristische Doppelverbindung.

I. 0,2682 Substanz gaben 0,8464 CO_2 und 0,149 H_2O = 86,06% C und 6,17% H.

II. 0,2132 Substanz gaben 0,6722 CO_2 und 0,1191 H_2O = 8598% C und 6,21% H.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	86,06%	85,98%	85,71%
H	6,17%.	6,21%.	6,12%.

Bei der Einwirkung des Eisessigs und der verdünnten Schwefelsäure auf den Diphenylvinyläther hat sich zuerst Diphenylvinylalkohol gebildet:

$$\begin{array}{l} CH.O.C_2H_5 \\ \| \\ C<\begin{array}{l} CH_6H_5 \\ CH_6H_5 \end{array} \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH.OH \\ \| \\ C<\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Nach E. Erlenmeyer[1] sind aber alle secundären Alkohole, bei denen die beiden freien Valenzen der Gruppe

CH . OH durch zwei Affinitäten ein und desselben Kohlenstoffatomes gesättigt sind, nicht existenzfähig, sondern es findet bei diesen Körpern im statu nascendi eine Umlagerung statt, indem das eine H-Atom der CH . OH-Gruppe an das andere Kohlenstoffatom wandert und dann unter gleichzeitiger Auflösung der doppelten Bindung ein Aldehyd entsteht. Dies ist auch hier der Fall gewesen; der nicht existenzfähige Diphenylvinylalkohol hat sich gleich in Dyphenylacetaldehyd umgelagert.

$$\begin{array}{l} CH.OH \\ \vdots \\ C\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \end{array} = \begin{array}{l} COH \\ | \\ CH\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5. \end{array} \end{array}$$

Die Ueberführung des Diphenylvinyläthers versuchte ich auch auf anderem Wege zu bewerkstelligen; so erhitzte ich diesen Körper im geschlossenen Rohre mit Wasser allein 8 Stunden auf 180°—210°. In dem resultirenden Producte konnte ich den Aldehyd deutlich nachweisen, jedoch schien die Umsetzung sich nicht so vollständig vollzogen zu haben.

Glatter und schon bei einer Temperatur von 100° bis 120° gelang die Reaction in 3 Stunden beim Erhitzen von Diphenylvinyläther mit der vierfachen Menge Eisessig, der mit HCl-Gas gesättigt war, im geschlossenen Rohre.

Hierbei verlief der Process wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH.O.C_2H_5 \\ C\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \end{array} + CH_3.CO.OH =$$

$$\begin{array}{l} COH \\ | \\ CH\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H \end{array} \end{array} + CH_3.CO.OC_2H_5.$$

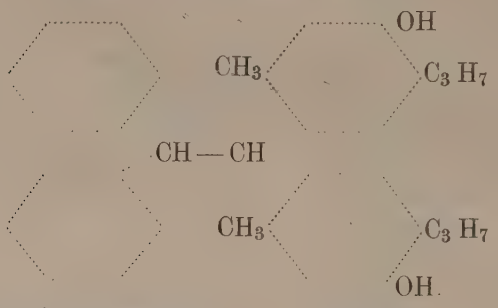
[1] Berl. Ber. XIII, 309.

Den nach dieser Formel entstehenden Essigäther konnte ich deutlich nachweisen. Ich spülte den Inhalt der Bombe mit Wasser in einen Kolben und unterwarf die Flüssigkeit im Wasserbade der Destillation, indem ich die dabei in geringer Menge übergehenden Antheile in einer gut gekühlten Vorlage mit entwässerter Soda auffing, um etwa mit übergerissene Salzsäure und Eisessig zu binden. In der Vorlage konnte ich deutlich den Essigäther am Geruch erkennen.

Die Bildung des Essigäthers kann auch eine secundäre gewesen sein; die Reaction kann nach der zuerst angeführten Formel verlaufen und dann durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch von Essigsäure und Alkohol der Ester entstanden sein.

Die Bildung des Aldehyds fand nicht nur in der Wärme statt, sondern trat schon in der Kälte beim Stehenlassen mit HCl Eisessig ein. Diese Thatsache ist für die später ausgeführten Condensationen von Wichtigkeit.

Condensation des Diphenylacetaldehyds mit Phenolen. Thymol und Diphenylacetaldehyd. Dithymoldiphenyläthan.



Bei allen Condensationen des Paraldehyd, Chloral und Benzaldehyd (A. Steiner[1], E. Jäger[2] und A. Russanow[3])

[1] Berl. Ber. 11, 287.
[2] Berl. Ber. 7, 1197.
[3] Berl. Ber. 22, 1946.

mit Phenolen hatte sich gezeigt, dass das Thymol die besten Ausbeuten und gut krystallisirende Producte gab, ich stellte daher mit diesem Phenole die ersten Untersuchungen an.

In 6,0 (1 Mol.) Diphenylacetaldehyd löste ich 9,0 (2 Mol.) Thymol in der Kälte auf und setzte hierzu unter Umschütteln circa 10 cbcm verdünnte Schwefelsäure (4 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) tropfenweise hinzu, später auch etwas Eisessig, da die Masse dick und zähflüssig geworden war. Nach 12 Stunden goss ich das Ganze in Eiswasser, wobei sich eine schmierige Masse abschied, die mit noch unverändertem Thymol vermengt war. Das Condensationsproduct behandelte ich so lange mit Wasserdämpfen, bis kein Thymol mehr überging, und krystallisirte die zurückbleibende Masse mehrmals aus Eisessig um, wodurch ich farblose Krystalle bekam, die bei 224° unter Braunfärbung schmolzen.

0,3316 Substanz gaben 1,04 CO_2 und 0,2344 H_2O = 85,53% C und 7,85% H.

	Gefunden:	Berechnet:
C	85,53%	85,35%
H	7,85%.	7,95%.

Gleichzeitig versuchte ich die Condensation noch auf anderem Wege auszuführen.

In einer gut verschliessbaren Flasche setzte ich zu einer Auflösung von 4,0 Thymol in 2,6 Diphenylacetaldehyd 10 cbcm mit HCl-Gas gesättigten Eisessig hinzu; es trat sofort eine kirschrothe Färbung ein, und schon nach einigen Tagen fand eine krystallinische Abscheidung statt. Durch mehrmaliges Umkrystalliren der letzteren aus Eisessig erhielt ich farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 224°.

0,1701 Substanz gaben 0,5324 CO_2 und 0,1252 H_2O = 85,36% C und 8,17% H.

	Gefunden:	Berechnet:
C	85,36%	85,35%
H	8,17%.	7,95%.

Der nun folgende Versuch ist für die später ausgeführten Condensationen von grosser Wichtigkeit, da es mir hierdurch gelang, nachzuweisen, dass man bei Anwendung von mit HCl-Gas gesättigtem Eisessig als Condensationsmittel gar nicht den Diphenylacetaldehyd selbst anzuwenden braucht, sondern den Diphenylvinyläther direct benutzen kann. Brachte ich letzteren mit dem betreffenden Phenole und HCl-Eisessig in der Kälte zusammen, so verlief die Reaction in der Weise, dass zuerst der Diphenylvinyläther in Diphenylacetaldehyd umgesetzt wurde, was ich schon früher nachgewiesen habe, und dass dann die beabsichtigte Condensation vor sich ging.

Diese Methode hat den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die Phenole leicht in Eisessig, die entstehenden Condensationsproducte dagegen schwerer löslich sind und in Folge dessen gleich krystallinisch abgeschieden werden.

Zu einer Auflösung von 7,5 Thymol in 5,0 Diphenylvinyläther setzte ich 10 cbcm HCl-Eisessig, wodurch die früher schon erwähnte Farbenreaction eintrat. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen krystallinischen Massen spülte ich mit wenig kaltem Eisessig ab und erhielt durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein weisse, vollständig farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 224°. — Die Ausbeute betrug etwa 55 % der berechneten Menge.

I. 0,2228 Substanz gaben 0,6954 CO_2 und 0,1626 H_2O = 85,12 % C und 8,10 % H.

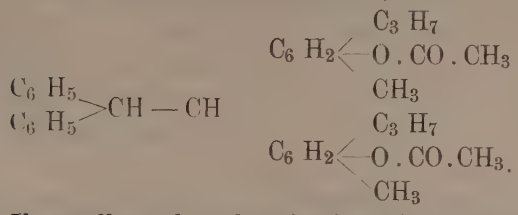
II. 0,358 Substanz gaben 1,0238 CO_2 und 0,2344 H_2O = 85,13 % C und 7,94 % H.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	85,12 %	85,13 %	85,35 %
H	8,10 %.	7,94 %.	7,95 %.

Das Dithymoldiphenyläthan ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Eisessig. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, färbt es sich in der Kälte anfangs gelb, geht dann in braunroth über, beim

gelinden Erwärmen löst es sich darin auf, und beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser verschwindet die Färbung vollständig, ohne dass eine Abscheidung stattfindet.

Diacetyldithymoldiphenyläthan.



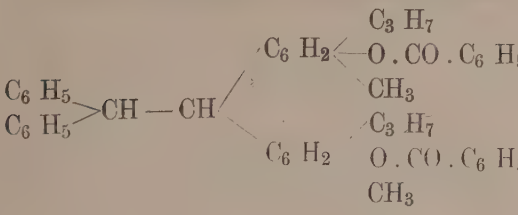
Zur Feststellung des phenolartigen Charakters des Diphenyldithymoläthan versuchte ich dessen Acetylverbindung darzustellen.

In einem kleinen, vollkommen trockenen Kolben löste ich 1,0 Dithymoldiphenyläthan mit 4,0 Acetylchlorid auf und erwärmte diese Lösung zwei Stunden auf 60°—70° am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten zersetzte ich das überschüssige Acetylchlorid durch vorsichtigen Wasserzusatz, wodurch eine Abscheidung einer weissen Masse eintrat, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunct 152° gab.

0,2318 Substanz gaben 0,6886 CO_2 und 0,1607 H_2O = 81,02% C und 7,63% H.

	Gefunden:	Berechnet:
C	81,02%	81,14%
H	7,63%.	7,47%.

Dibenzoyldithymoldiphenyläthan.



Zur Darstellung der Benzoylverbindung erwärmte ich 1,0 Dithymoldiphenyläthan mit 4,0 Benzoylchlorid 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es trat sofort eine röthliche Färbung ein, die später mehr in braunroth überging, während sich das Thymolproduct vollständig auflöste.

Bei der darauf folgenden Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids durch Wasser trat in der Kälte nicht eine so heftige Reaction ein, wie beim Acetylproduct, dagegen erstarrte beim gelinden Erwärmen die Flüssigkeit sofort unter lebhafter Entwickelung von HCl-Dämpfen.

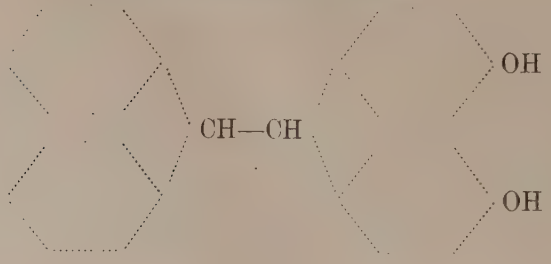
Die durch Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids entstandene Benzoësäure entfernte ich durch gelindes Erwärmen der zerriebenen Masse mit Sodalösung und wusch den verbleibenden Rückstand gut mit Wasser aus.

Der so erhaltene Ester war schwer in siedendem Alkohol löslich und gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel Krystalle vom Schmelzpunkt 229°—230°.

0,1916 Substanz gaben 0,5883 CO_2 und 0,1156 H_2O = 83,74% C und 6,70% H.

	Gefunden:	Berechnet:
C	83,74%	83,96%
H	6,70%.	6,71%.

Phenol mit Diphenylacetaldehyd. Dioxytetraphenyläthan.



Im gutschliessenden Gefässe versetzte ich eine Lösung von 10,0 Phenol in 40 cbcm HCl-Eisessig mit 12,0 Diphenylvinyläther; es trat sofort eine Rothfärbung ein, aber selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte keine krystallinische Abscheidung. Ich goss daher die ganze Flüssigkeit in viel kaltes Wasser, wodurch sich eine schwach röthliche, schmierige Masse abschied, die ich zur Entfernung von überschüssigem Phenol nochmals auskochte. Durch diese Behandlung wurde die Masse fest, erweichte jedoch schon in der Hand.

Versuche, hieraus durch Alkohol Krystalle zu erhalten, misslangen. Mit mehr Erfolg verlief die Behandlung mit Benzol; ich extrahirte das Harz erst mit nicht zu viel Benzol in der Wärme und krystallisirte das zurückbleibende schmutzigweisse Pulver mehrmals aus viel heissem Benzol um. Auf diese Weise erhielt ich Krystalle, die nach dem mehrstündigen Trocknen bei 100° ein schwach röthliches Pulver vom Schmelzpunkt 230°—332° gaben.

I. 0,1932 Substanz gaben 0,6022 CO_2 und 0,1046 H_2O = 85,01% C und 6,02% H.

II. 0,1624 Substanz gaben 0,5068 CO_2 und 0,0904 H_2O = 85,10% C und 6,18% H.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	85,01%	85,10%	85,24%
H	6,02%.	6,18%.	6,01%.

Das Dioxytetraphenyläthan ist leicht löslich in Alkohol und heissem Eisessig, weniger löslich in heissem Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte geschüttelt, löst es sich allmälig mit braunrother Farbe auf, wird diese Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, so verschwindet die Färbung, und es entsteht eine milchige Trübung.

Das Dioxytetraphenyläthan löst sich beim Erwärmen in Natronlauge auf, scheidet sich beim Erkalten als weisse gelatinöse Masse aus, die leicht in Wasser löslich ist,

durch Zusatz von Mineralsäuren tritt wieder eine Abscheidung ein.

Diacetyldioxytetraphenyläthan.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.O.CO.CH_3 \\ C_6H_4.O.CO.CH_3. \end{matrix}$$

Diese Verbindung stellte ich dar durch mehrstündiges Erwärmen des Dioxytetraphenyläthan mit etwas überschüssigem Acetylchlorid.

Das Diacetyltetraphenyläthan krystallisirte aus Alkohol in strahlig angeordneten kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

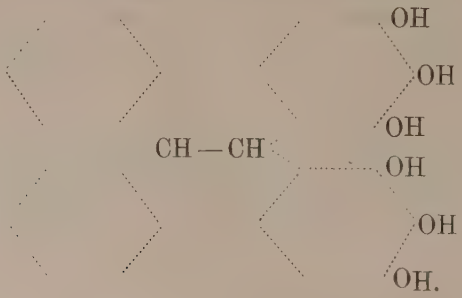
0,1551 Substanz gaben 0,4563 CO_2 und 0,0846 H_2O = 80,20% C und 6,06% H.

	Gefunden:	Berechnet:
C	80,20%	80,00%
H	6,06%.	5,78%.

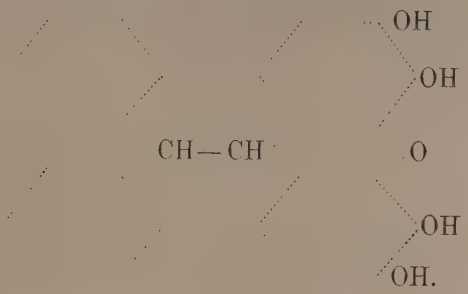
Pyrogallol mit Diphenylacetaldehyd. Anhydrotetraoxytetraphenyläthan.

Von besonderem Interesse war die Condensation des Pyrogallols mit dem Diphenylacetaldehyd insofern, als sich hierbei ein Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phenol unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigte.

Dieser Vorgang ist so aufzufassen, dass sich zuerst 1 Mol. Diphenylacetaldehyd mit 2 Mol. Pyrogallol unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu dem nicht beständigen Hexaoxytetraphenyläthan verbunden haben und zwar in der Weise, dass das die beiden Phenolreste verbindende C-Atom zu der Hydroxylgruppe in Orthostellung getreten ist:



Durch weitere Abgabe von 1 Mol. H_2O haben sich dann die beiden Pyrogallolreste ringförmig geschlossen unter Bildung von Anhydrotetraoxytetraphenyläthan:



Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 5,0 Pyrogallussäure in 25 cbcm HCl-Eisessig auf und setzte hierzu 4,0 Diphenylvinyläther hinzu. Es trat sofort eine blutrothe Färbung ein, und nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystallmassen ab, die ich durch Absaugen von der darüber stehenden Flüssigkeit trennte. Auf diese Weise erhielt ich eine schwach röthliche, krystallinische Masse, die leicht in heissem Alkohol und Eisessig löslich war und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 222°—223° gab.

Der Körper lieferte eine sehr geringe Ausbeute und ging beim Schmelzen scheinbar unter Zersetzung in eine blutrothe Flüssigkeit über.

Aus den ersten tief dunkelrothen Mutterlaugen konnte ich durch Eingiessen in viel Wasser und Behandeln der dadurch abgeschiedenen schmierigen Masse mit den verschiedensten Lösungsmitteln keine weitere Krystalle erhalten.

0,1504 mehrere Stunden bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3985 CO_2 und 0,0717 H_2O = 72,26% C und 5,29% H.

Gefunden:	Berechnet:
C 72,26%	72,56%
H 5,29%.	5,12%.

Diese Thatsache bestätigt die von L. Claisen[1] ausgesprochene Ansicht, dass zwei Moleküle eines Phenols, die durch ein in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen befindliches C-Atom mit einander verbunden sind, leicht durch Abspaltung von 1 Molekül H_2O in ringförmig geschlossene Anhydride übergehen.

β-Naphtol mit Diphenylacetaldehyd.

Bei den Condensationen des Benzaldehyds mit β-Naphtol fand L. Claisen, dass das O-Atom des Aldehyds nicht direct mit je einem H-Atom des Naphtalinkernes austrat, sondern mit den beiden H-Atomen der Hydroxylgruppen, so dass dadurch eine acetalartige Verbindung, das Benzalglycoldinaphtyläthan

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} O . C_{10}H_7 \\ O . C_{10}H_7 \end{matrix} \text{ entstand.}$$

Erst durch darauffolgende Umlagerung wurden die Naphtalinkerne direct an den Aldehydrest gebunden unter Bildung von Benzal-β-Dinaphtyl:

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} C_{10}H_6 . OH \\ C_{10}H_6 . OH. \end{matrix}$$

Durch weiteren Austritt von 1 Molekül H_2O entstand dann die ringförmig geschlossene Anhydroverbindung, das Benzal-β-Naphtyloxyd:

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O.$$

Diese ringförmige Schliessung erklärt sich dadurch, dass die beiden Naphtolreste in Orthostellung eingetreten sind. Phenole, die aber durch ein in Orthostellung befindliches C-Atom mit einander verbunden sind, geben, wie ich dies schon gezeigt habe, leicht solche Anhydride.

In der Hoffnung, analog constituirte Körper zu erhalten, führte ich diese Condensation mit dem Diphenylacetaldehyd aus.

[1] Ann. d. Chem. 237, 264.

In 20 cbcm HCl Eisessig löste ich 6,0 β-Naphtol und fügte hierzu 4,0 Diphenylvinyläther hinzu. Die Flüssigkeit wurde anfangs grünlich, nahm dann eine braune und schliesslich eine dunkelrothe Färbung an, dabei fand schon am zweiten Tage eine reichliche krystallinische Abscheidung statt. Die tief dunkelrothen Mutterlaugen saugte ich von den ausgeschiedenen Krystallen ab und erhielt durch mehrmaliges Umkrystallisiren der letzteren aus heissem Alkohol schön ausgebildete nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 141°—142°.

Zur Analyse trocknete ich die Substanz mehrere Stunden bei 100°.

I. 0,2596 Substanz gaben 0,847 CO_2 und 0,1381 H_2O = 88,98% C und 5,91% H.

II. 0,1984 Substanz gaben 0,6477 CO_2 und 0,1043 H_2O = 89,01% C und 5,84% H.

Gefunden:

	I.	II.
C	88,98%	89,01%
H	5,91%.	5,84%.

Wäre die Condensation nach der gewöhnlichen Art und Weise verlaufen, so hätte ein Körper entstehen können von der Zusammensetzung:

1 Mol. Diphenylacetaldehyd + 2 Mol. β-Naphtol—1 Mol. H_2O = 87,55% C und 5,58% H,

oder durch abermaligen Austritt von 1 Mol. H_2O:

C 91.07% H 5,36%.

Die nach den ausgeführten Analysen erhaltenen Werthe stimmten aber auf keinen von diesen Körpern. Auch war es unwahrscheinlich, dass einer von diesen Körpern vorliegen würde, da der Schmelzpunkt so niedrig lag. Alle anderen von mir dargestellten Condensationsproducte von Phenolen, die an und für sich schon niedriger als β-Naphtol schmelzen, besassen einen Schmelzpunkt von über 200°.

Um mich zu vergewissern, dass ich es wirklich mit einem Condensationsproducte des Diphenylacetaldehyds zu thun hatte, stellte ich letzteren frisch aus dem Diphenyl-

vinyläther dar und erhielt hiermit beim Ausführen der Condensation unter denselben Bedingungen einen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 141° bis 142° schmolz.

0,212 bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,6913 CO_2 und 0,1102 H_2O = 88,93% C und 5,78% H.

Gefunden:

C 88,93%

H 5,78%.

Es waren also die auf beiden Wegen erhaltenen Körper vollständig identisch mit einander.

Die gefundenen Werthe stimmten am besten für einen Körper von der Zusammensetzung:

1 Mol. Diphenylacetalaldehyd + 1 Mol. β-Naphtol — 1 Mol. H_2O.

Anhydronaphtyldiphenyläthan berechnet:

C 89,44% H 5,59%.

Es lässt sich aber nicht mit Sicherheit behaupten, ob die dargestellte Verbindung wirklich dieser Körper ist, auch würde dies eine Ausnahme von der allgemeinen Condensationsregel sein.

Der Körper war scheinbar selbst beim Erwärmen vollständig unlöslich in Na OH. Mit concentrirter H_2SO_4, in der Kälte geschüttelt, färbte derselbe sich gelb, später röthlich, aber eine Lösung trat selbst nach längerer Zeit nicht ein, dagegen löste sich der Körper unter Braunfärbung beim gelinden Erwärmen in der Schwefelsäure auf, und diese Lösung gab beim Eingiessen in viel H_2O keine Abscheidung.

Eine freie Hydroxylgruppe konnte die Verbindung nicht enthalten; denn beim mehrstündigen Kochen mit Acetylchlorid war keine Einwirkung zu bemerken, und das Ausgangsmaterial erhielt ich unangegriffen wieder zurück.

Dichloracetal mit Toluol.

Wie früher schon angeführt ist, hoffte G. W. Jutz aus Chlorstyrol durch Einwirkung von Natriumäthylat ein Molekül HCl abzuspalten und dadurch das Phenylacetylen zu erhalten, statt dessen bildete sich aber Phenylvinyläther.

Beim Behandeln des Diphenylmonochloräthylen, das man sich ja von Chlorstyrol durch Ersatz eines H-Atoms durch Phenyl abgeleitet denken kann, trat die gleiche Reaction ein, daneben fand noch eine Einwirkung in dem von G. W. Jutz erhofften Sinne statt, es spaltete sich ein Molekül HCl ab, und durch Umlagerung entstand das Tolan.

Nach dieser Darstellung des Tolans und Diphenylvinyläthers fand H. Wiechell[1], dass Körper, die sich vom Diphenylmonochloräthylen durch Ersatz der Phenylgruppen durch die Reste des Anisol und Phenetol ableiten, bei gleicher Behandlung mit Natriumäthylat nur einen Tolanabkömmling gaben, dagegen keine Spur von einem Vynilather.

Es war daher von Interesse, festzustellen, wie sich ein dem Diphenylmonochloräthylen entsprechender Toluolkörper verhalten würde.

Ditolyldichloräthan.

$$CH\,Cl_2$$

$$CH\!<\!\begin{matrix}C_6\,H_4\,CH_3\\ C_6\,H_4\,CH_3.\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers vermischte ich 80,0 (1 Mol.) Dichloracetal mit 90,0 (2 Mol.) Toluol in geräumigem Kolben und liess hierzu unter Abkühlen und häufigem Umschwenken 300 cbcm concentrirte H_2SO_4 zufliessen. In dem etwas bräunlich gefärbten, dickflüssigen Reactionsproducte trat bald eine krystallinische Abscheidung ein, die noch reichlicher wurde beim Stehenlassen des Ge-

[1] Nach privater Mittheilung.

fässes in Kältemischung. Nach 10 Stunden goss ich den gesammten Kolbeninhalt auf Eisstücke, saugte später die ausgeschiedenen Massen ab und wusch zur Entfernung von öligen Beimengungen mehrmals mit kaltem Alkohol aus. Auf diese Weise erhielt ich ein schmutzig weisses Rohproduct, das ich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigte.

I. 0,2672 Substanz gaben 0,2762 AgCl = 25,57 % Cl.

II. 0,3154 Substanz gaben 0,3249 AgCl = 25,48 % Cl.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	25,57 %.	25,48 %.	25,45 %.

Die Reaction war demnach nach folgender Formel verlaufen.

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ CH\begin{cases} O\,.\,C_2H_5 \\ O\,.\,C_2H_5 \end{cases} \end{array} + 2\,C_6H_5\,.\,CH_3 = 2\,C_2H_5\,.\,OH$$

$$+ \begin{array}{l} CHCl_2 \\ CH\begin{cases} C_6H_4\,.\,CH_3 \\ C_6H_4\,.\,CH_3. \end{cases} \end{array}$$

Die Ausbeute betrug 55 % der berechneten Menge.

Das Ditolyldichloräthan bildete reinweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 80°, die leicht in Aether, Alkohol, Ligroïn, Chloroform und Aceton löslich waren und besonders gut aus Eisessig krystallisirten. Der Körper wurde von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und beim gelinden Erwärmen nicht angegriffen.

Ditolylmonochloräthylen.

$$\begin{array}{l} CH\,Cl \\ C\begin{cases} C_6H_4\,.\,CH_3 \\ C_6H_4\,.\,CH_3. \end{cases} \end{array}$$

Die Abspaltung eines Moleküles HCl aus dem Ditolyldichloräthan bewirkte ich durch 10 stündiges Kochen desselben mit alkoholischem Aetzkali auf dem Wasserbade.

$$CH\,Cl_2 \qquad\qquad\qquad\qquad CH\,Cl$$
$$CH{<}^{C_6H_4\,.\,CH_3}_{C_6H_4\,.\,CH_3} + KOH = C{<}^{C_6H_4\,.\,CH_3}_{C_6H_4\,.\,CH_3} + KCl + H_2O$$

Nach dieser Zeit destillirte ich den Alkohol möglichst ab und schüttelte den verbleibenden Rückstand zur Entfernung des KCl und überschüssigen KOH mit heissem Wasser gut durch. Es schied sich dabei ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, das beim Erkalten vollständig fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erhielt ich rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 67°.

0,4944 Substanz gaben 0,2918 Ag Cl = 14,60% Cl.

Gefunden:	Berechnet:
14,60% Cl.	14,64% Cl.

Das Diphenylmonochloräthylen war leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig, krystallisirte sehr schön aus langsam verdunstendem Petroleumäther.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Ditolylmonochloräthylen. Dimethyltolan.

Das Natriumäthylat benutzte ich, wie früher bei der Darstellung des Diphenylvinyläthers, als alkoholische Lösung, die in 100 cbcm 5,0 metallisches Natrium enthielt.

Im geschlossenen Rohre erhitzte ich 15,0 Ditolylmonochloräthylen mit 80 cbcm Natriumäthylatlösung 8 Stunden auf 180°—190°.

In den erkalteten Bomben bemerkte ich eine deutliche Kochsalzabscheidung und darüber schwach gelbliche, mehrere Centimeter lange Nadeln; Druck war nicht vorhanden. Den mit Alkohol und Wasser in eine Schaale gespülten Bombeninhalt erhitzte ich so lange auf dem Wasserbade, bis der Alkohol vollständig vertrieben war, und das Kochsalz sich aufgelöst hatte. Dabei sammelte sich am Boden eine krystallinische Masse an, die ich von der wässerigen Flüssigkeit trennte und aus viel heissem Alkohol umkrystallisirte. Hierdurch erhielt ich lange

Nadeln vom Schmelzpunkt 136°. die sehr schwer in kaltem Alkohol und Eisessig löslich waren, leichter dagegen in beiden Lösungsmitteln in der Wärme und ausserdem auch in Aether und Chloroform.

0,2702 bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1657 H_2O und 0,9248 CO_2 = 6,81% H und 93,34% C.

	Gefunden:	Berechnet für Dimethyltolan:
H	6,81%	6,80%
C	93,34%.	93,20%.

Es hatte sich also im Ditolylmonochloräthylen ein Molekül HCl abgespalten und durch Umlagerung und Eintritt einer dreifachen Bindung Dimethyltolan gebildet:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ C\begin{array}{l}\diagup C_6H_4 . CH_3 \\ \diagdown C_6H_4 . CH_3\end{array} + Na . O . C_2H_5 = \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C . C_6H_4 . CH_3 \\ C . C_6H_4 . CH_3 \end{array} + NaCl + C_2H_5 . OH.$$

Die Ausbente an krystallisirtem Dimethyltolan betrug 85%.

Von einem dem Diphenylvinyläther entsprechenden Tolyläther konnte ich auch bei späteren Ausführungen dieser Reaction keine Spur bemerken.

Darnach verläuft die Einwirkung von Natriumäthylat auf Körper, die sich von Monochloräthylen durch unsymmetrischen Ersatz zweier H-Atome durch aromatische Reste ableiten, in der Weise, dass beim Benzolabkömmling Diphenylvinyläther neben wenig Tolan entsteht, dagegen nur ein dem Tolan entsprechender Körper, sobald der eingetretene Benzolrest eine Methyl-, Oxmethyl-, Oxäthylgruppe enthält.

Das Dimethyltolan ist schon früher durch Behandeln von Dibromdimethylstilben mit alkoholischem KOH von G. Goldschmiedt und H. Hepp[1] dargestellt worden.

---

[1] Berl. Ber. V, 1504.

Tetrachlordimethyltolan.

$C . Cl_2 . C_6 H_4 . CH_3$

$C . Cl_2 . C_6 H_4 . CH_3$

Wie alle Körper der Acetylenreihe das Bestreben zeigen, durch Addition von Halogenen die mehrfachen Bindungen aufzulösen und dadurch in Substitutionsproducte der Aethylen- resp. Aethanreihe überzugehen, so auch hier beim Dimethyltolan: dasselbe addirte leicht 4 Atome Chlor und ging in Dimethyltolantetrachlorid über.

In eine Lösung von 2,0 Dimethyltolan in 100,0 Chloroform leitete ich bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr eine halbe Stunde Chlor ein. Die mit Chlor gesättigte Lösung liess ich einige Zeit stehen, saugte das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom ab und dampfte die Flüssigkeit auf den vierten Theil ein. Es schieden sich darauf bald schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 183° aus. Zur Analyse krystallisirte ich den Körper nochmals aus Alkohol um.

0,298 Substanz gaben 0,4938 AgCl = 40,97 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 40,97 %.	40,80 %.

Für nachstehende Mittheilung bin ich dem Herrn Hans Loesner, welcher die Messung der Krystalle im hiesigen mineralogischen Institute unter Leitung des Herrn Professor Geinitz ausführte, zum Danke verpflichtet.

Die Krystalle gehören dem triklinen System an. Die beobachteten Flächen sind OP, ∞P∞, ∞P̆∞.

Eine Bestimmung der Kantenwinkel konnte wegen der Kleinheit der Krystalle und der geringen Spiegelung der Flächen nicht vor-

genommen werden. Für die Axenwinkel ergaben sich unter dem Mikroskope annähernd folgende Werthe:

$\alpha = 108^0$
$\beta = 70^0$ } als Mittel mehrerer Beobachtungen.
$\gamma = 70^0$

Der Krystall, auf das Makropinakoïd gelegt und unter dem Mikroskope beim + Nicolls betrachtet, zeigt eine deutliche Auslöschungsschiefe

von 33^0 nach dem Brachypinakoïd
und von 35^0 nach der Basis,

beide als Mittel mehrerer Beobachtungen. Für das Brachypinakoïd und die Basis konnten die Auslöschungsschiefen nicht bestimmt werden.

Versuche, durch Einleiten von berechneten Mengen Chlor in eine Lösung von Dimethyltolan in Chloroform ein Dichlordimethyltolan zu erhalten, führten zu keinem Resultate, im Reactionsproducte war immer das Tetrachlorid neben unangegriffenem Ausgangsmaterial vorhanden.

Dibromdimethyltolan.

$$\begin{matrix} C.Br.C_6H_4.CH_3 \\ | \\ C.Br.C_6H_4.CH_3. \end{matrix}$$

Brom wirkte nicht so energisch auf Dimethyltolan ein, wie Chlor; denn es entstand nur ein Dibromdimethyltolan.

Zu einer ätherischen Lösung des Dimethyltolan setzte ich nach und nach in der Kälte Brom hinzu, bis davon nichts mehr absorbirt wurde und etwas überschüssig war. Es fand bald eine Abscheidung von farblosen Krystallen statt, die ich nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Aether aus heissem Alkohol umkrystallisirte. Durch Verdunstenlassen der ätherischen, bromhaltigen Mutterlauge erhielt ich noch weitere Krystalle.

Beide Producte schmolzen bei 207^0, waren schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter dagegen in heissem Alkohol und Aceton.

I. Erstes Krystallisationsproduct:
0,3838 Substanz gaben 0,4014 AgBr = 44,50% Br.
II. Krystalle aus der Mutterlauge:
0,3724 Substanz gaben 0,3902 AgBr = 44,57% Br.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Br	44,50%	44,57%.	44,44%.

Desoxytoluoïn.

$CH_2 . C_6 H_4 . CH_3$

$CO . C_6 H_4 . CH_3$.

Die Acetylenderivate addiren nicht nur Halogene leicht unter Aufhebung ihrer mehrfachen Bindung, sondern bei geeigneten Bedingungen sogar 1 Molekül H_2O und zwar in der Weise, dass die beiden H-Atome an das eine, das O-Atom an das andere C-Atom des Acetylenrestes tritt, wodurch dann ein Keton entsteht.

Friedel[1] fand diese Reaction beim Phenylacetylen; als er letzteres mit nur wenig verdünnter, concentrirter Schwefelsäure mischte, löste es sich unter Wärmeentwicklung auf, und beim Wasserzusatz schied sich Acetophenon aus:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 & & & & C_6H_5 \\ | & & & & | \\ C & + & H_2O & = & CO \\ || & & & & | \\ CH & & & & CH_3. \end{array}$$

Auf derselben Eigenschaft beruht die von A. v. Baeyer[1] ausgeführte Darstellung der Benzoylessigsäure.

Wird nämlich die Carbonsäure des Phenylacetylen, die Phenylpropiolsänre, oder noch besser deren Aether mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht durch directe Addition von 1 Mol. H_2O Benzoylessigsäureäther:

---

[1] Bullet. Scr. chem. 1881. 45, 54.
[2] Berl. Ber. XV, 2705.

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ C & & CO \\ & + H_2O = & \\ C & & CH_2 \\ CO \cdot OC_2H_5 & & CO \cdot OC_2H_5. \end{array}$$

Diese Wasseranlagerung benutzte ich zur Ueberführung des Dimethyltolan in das Desoxytoluoïn.

Zu einer erwärmten Lösung von 10,0 Dimethyltolan im 500,0 Eisessig fügte ich 60,0 concentrirte Schwefelsäure, die ich vorher mit dem halben Volumen Wasser verdünnt hatte, in kleinen Portionen hinzu. Durch den Zusatz der Schwefelsäure trat sofort eine rothe Färbung ein, die später in braunroth überging.

Die Schwefelsäure liess ich 10 Stunden bei 60°—70° einwirken und goss dann die Flüssigkeit auf Eisstücke. Es schied sich dadurch ein schwachgelber, aus kleinen Blättchen bestehender, voluminöser Niederschlag aus, den ich zur Entfernung der beigemengten Säuren mehrmals mit Wasser auswusch. Durch Umkrystallisiren aus schwachverdünntem Alkohol erhielt ich rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 102°.

0.1734 bei 80°—90° einige Zeit getrocknete Substanz gaben 0.1152 H_2O und 0.5463 CO^2 = 7,38% H und 85,92% C.

Gefunden:	Berechnet:
C 85,92%	85,71%
H 7,38%.	7,15%.

Es war mithin im Dimethyltolan ein Mol. H_2O addirt worden und dadurch ein Keton entstanden:

$$\begin{array}{lcl} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 & & CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ & + H_2O = & | \\ C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 & & CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3. \end{array}$$

Der so erhaltene Körper war vollständig identisch mit dem schon früher von R. Stierlin[1] auf folgende Weise dargestellten Desoxytoluoïn.

[1] Berl. Ber. XXII, 383.

Derselbe hatte durch Ueberführung des p-Xylols in p-Methylbenzaldehyd und Condensation des letzteren in alkoholischer Lösung unter Einfluss von KCN das Diparamethylbenzoïn oder p-Toluoïn erhalten:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.C_6H_4.CO\\|\\CH_3.C_6H_4.CH.OH\end{matrix}$$

und hieraus durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure in der Wärme das Desoxytoluoïn dargestellt.

Aus der Thatsache, dass das aus p-Xylol erhaltene Desoxytoluoïn mit dem von mir dargestellten Präparate identisch war, folgt, dass im Dimetyltolan die Methylgruppen in Parastellung zum Acetylenreste stehen, oder, weiter zurückgegriffen, dass bei der Condensation des Toluol mit dem Dichloracetal der Acetalrest in Parastellung eingetreten ist.

Desoxytoluoïnoxim.

$$CH_2.C_6H_4.CH_3$$

$$CN.OHC_6H_4.CH_3.$$

Zur Feststellung des ketonartigen Charakters des Desoxytoluoïn stellte ich dessen Oxim dar.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in der Kälte konnte ich gar keine Reaction bemerken und beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur eine theilweise Bildung des Oxims, dagegen vollzog sich die Umsetzung glatt beim 10stündigen Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Desoxytoluoïn auf 100° mit einer etwas überschüssigen Menge salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali im geschlossenen Rohre.

Im Reactionsproducte schied sich beim Versetzen mit Wasser und Verdampfen des Alkohols das Oxim aus, das, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, längliche Blättchen vom Schmelzpunkt 128° bildete.

0,2584 Substanz gaben 13,6 cbcm N bei einer Temperatur von 21° und 754 mm Druck = 5,94% N.

Gefunden:	Berechnet:
N 5,94%.	5,86%.

Reduction des Desoxytoluoïn. Secundärer Ditolyläthylalkohol und zugehöriges Pinakon.

Um das Desoxytoluoïn in den entsprechenden secundären Alkohol überzuführen, behandelte ich dasselbe in alkoholischer Lösung einen Tag auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam. Nach dieser Zeit hatten sich in Alkohol schwer lösliche Flocken ausgeschieden, die ich von der alkoholischen Flüssigkeit und dem metallischen Quecksilber trennte. Das Filtrat versetzte ich mit Wasser, entfernte durch Destillation den Alkohol und krystallisirte die zurückbleibende, in Wasser nicht lösliche Masse mehrmals aus Alkohol um. Auf diese Weise resultirte eine rein weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 148°.

0,139 Substanz gaben 0,1041 H_2O und 0,4342 CO_2 = 8,27% H und 85,18% C.

Gefunden:	Berechnet:
H 8,27%	7,96%
C 85,18%.	84,95%.

Es konnte dieser Körper nichts anderes sein, als secundärer Ditolyläthylalkohol, d. h. ein Alkohol, der sich von Desoxytoluoïn durch Ersatz der CO-Gruppe durch CHOH ableitet.

$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ | \\ CO . C_6H_4 CH_3 \end{matrix} + 2\,H = \begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ | \\ CH . OH . C_6H_4 . CH_3. \end{matrix}$$

Diese Annahme wurde noch bestätigt durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, denn mit dieser Säure behandelt, gab der secundäre Alkohol in Eisessiglösung durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O das schon bekannte Dimethylstilben, welches in Aether leicht, dagegen

schwer in Alkohol löslich war und Blättchen vom Schmelzpunkt 176°—177° bildete:

$$\begin{matrix} CH_2 . C_6 H_4 . CH_3 \\ | \\ CH . OH . C_6 H_4 CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH . C_6 H_4 . CH_3 \\ || \\ CH . C_6 H_4 . CH_3 \end{matrix} + C_2O.$$

Beim Versetzen der ätherischen Lösung dieses Kohlenwasserstoffes mit Brom in der Kälte entstand das in Aether schwer lösliche Dibromdimethylstilben vom Schmelzpunkt 208°.

Die bei der Reduction abgesehiedenen, in Alkohol schwer löslichen Flocken gaben nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine rein weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 226°.

0,1264 Substanz gaben 0,0902 H_2O und 0,3967 CO_2 = 7,92% H und 85,59% C.

	Gefunden:	Berechnet:
H	7,92%	7,56%
C	85,59%.	85,33%.

Es musste dies das Pinakon des Desoxytoluoïn sein, entstanden als Zwischenproduct bei der Ueberführung des Ketons in den secundären Alkohol:

$$2 \begin{matrix} CH_2 . C_6 H_4 . CH_3 \\ | \\ CO . C_6 H_4 . CH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2 . C_6 H_4 . CH_3 \\ | \\ COH . C_6 H_4 CH_3 \\ | \\ COH . C_6 H_4 . CH_3 \\ | \\ CH_2 C_6 H_4 . CH_3. \end{matrix}$$

Dieses Pinakon war schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in heissem Eisessig und Chloroform.

Desaurin des Desoxytoluoïn.

$$\left(\begin{matrix} C . CS . C_6 H_4 . CH_3 \\ | \\ CO . C_6 H_4 . CH_3 \end{matrix} \right) 2.$$

Mit dem Namen Desaurin bezeichnet man eine Classe

von Körpern, die von Victor Meyer und Bergreen[1] zuerst durch Einwirkung des Thiophosgen auf Desoxybenzoïne, später von Victor Meyer und H. Wege[2] durch Kochen der angeführten Ketone mit CS_2 und KOH dargestellt worden sind.

Die Desaurine besitzen eine intensiv gelbe Farbe und zeigen ein ganz charakteristisches Verhalten gegen concentrirte H_2SO_4; es kommt ihnen die Formel:

$$\left(\begin{matrix} C.CS.R \\ CO.R \end{matrix}\right)_2$$

zu, d. h. sie leiten sich von den entsprechenden Ketonen ab durch Ersatz der beiden Methylwasserstoffatome durch die Gruppe CS.

Da nun das Desaurin des Desoxytoluoïns noch nicht bekannt war, erlaubte ich mir, dasselbe nach der von Victor Meyer und H. Wege angegebenen Methode darzustellen.

In einer trocknen Reibschaale gepulvertes Aetzkali vermengte ich mit gleichen Theilen Desoxytoluoïn und kochte dieses Gemisch mit der 15fachen Menge Schwefelkohlenstoff vier Stunden am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit entfernte ich den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Destillation und liess den ziegelrothen Rückstand einige Stunden, mit Wasser angerührt, stehen. Die zurückbleibenden, in Wasser schwer löslichen Flocken wusch ich mit Alkohol und Aether aus und erhielt ein gelbliches Pulver, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Chloroform Nadeln vom Schmelzpunkt 256° gab.

0,4756 Substanz gaben 0,3986 $BaSO_4$ = 11,52% S.

Gefunden:	Berechnet:
S 11,52%.	12,03%.

[1] Berl. Ber. 21, 353.

[2] Berl. Ber. XXIV 3535 R.

Das Desaurin des Desoxytoluoïn bildet goldgelbe Nadeln, die leicht in Chloroform löslich sind, in concentrirter Schwefelsäure lösen sich dieselben mit tiefdunkelblauer Farbe auf, die beim durchfallenden Lichte roth erscheint; beim Eingiessen in viel Wasser verschwindet die Färbung wieder, und es scheiden sich gelbliche Flocken ab.

Vorstehende Abhandlung wurde im chemischen Institute der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. P. Fritsch ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle vergönnt, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis sowie Herrn Dr. P. Fritsch für das grosse Interesse, welches sie stets meinen Arbeiten entgegen zu bringen die Güte hatten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

W. P. Buttenberg.